

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-026154

(43)Date of publication of application : 27.01.1995

(51)Int.Cl.

C08L101/10

C08K 5/56

C08L 43/04

(21)Application number : 05-170282

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1993

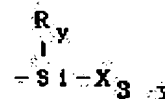
(72)Inventor : ANDOU NAOTAMI

(54) COLD-CURING COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cold-curing composition having lone pot-life, usable as a one-pack type composition, free from aggregation tendency, exhibiting excellent curability and useful for the interior and exterior coating of a building, etc., by dissolving a curing agent in a film-forming assistant and mixing with an emulsion having silyl group.

CONSTITUTION: This composition is produced by dissolving (A) a curing agent in (B) a film-forming assistant prior to the mixing of the component A with (C) an emulsion containing a polymer having a silyl group of the formula (R is 1-10C alkyl, aryl or aralkyl; X is halogen, alkoxy, hydroxy, etc.; y is 0-2). The polymer in the component C is preferably an emulsion copolymer produced by copolymerizing polymerizable components composed of 1-30wt.% of a vinyl monomer having alkoxy silyl group, 0.1-10-wt.% of a hydrophilic vinyl monomer having polyoxyethylene chain and the remaining part of other vinyl monomers in the presence of an anionic surfactant having polyoxyethylene chain.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3318792

[Date of registration] 21.06.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-26154

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/10	L T B			
C 0 8 K 5/56				
C 0 8 L 43/04	L K A			

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-170282

(22) 出願日 平成5年(1993)7月9日

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 安藤 直民

兵庫県加古郡播磨町野添3丁目130-1

(74) 代理人 弁理士 葛田 瑋子 (外2名)

(54) 【発明の名称】 常温硬化性組成物、及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 1 液化しても安定で可使用時間が長く、しかも硬化剤添加時に凝集体の発生がなく、また硬化性、成膜性のよい常温硬化性組成物を提供すること。

【構成】 シリル基を有する重合体を含有してなるエマルジョン (A) と、予め造膜助剤に溶解した硬化剤 (B) とからなる常温硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 下記一般式 (I)

【化 1】



で示されるシリル基を有する重合体を含有してなるエマルジョンと、

(B) 造膜助剤に溶解した硬化剤とからなる常温硬化性組成物。(式中、Rは炭素数1～10までのアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれる1価の炭化水素基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基より選ばれる基、yは0～2までの整数、Siに結合するXあるいはRが2個以上の場合、それらは同一の基であっても異なる基であってもよい。)

【請求項 2】 前記重合体が、アルコキシシリル基を有するビニル系単量体1～30重量%、ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体0.1～10重量%および残部他のビニル系単量体からなる重合成分をポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性界面活性剤を用いて共重合してなる乳化共重合体である請求項1記載の常温硬化性組成物。

【請求項 3】 前記造膜助剤が2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレートである請求項1または2記載の常温硬化性組成物。

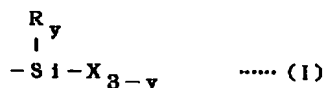
【請求項 4】 前記硬化剤が、有機金属化合物である請求項1～3のいずれか1項記載の常温硬化性組成物。

【請求項 5】 前記有機金属化合物が、有機アルミニウム化合物あるいは有機スズ化合物である請求項4記載の常温硬化性組成物。

【請求項 6】 前記硬化剤が、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物あるいは反応物である請求項1～3のいずれか1項に記載の常温硬化性組成物。

【請求項 7】 下記一般式 (I)

【化 2】



で示されるシリル基を有する重合体を含有してなるエマルジョンと、硬化剤とを混合するに先だち、前記硬化剤を造膜助剤に溶解しておくことを特徴とする常温硬化性組成物の製造方法。(式中、Rは炭素数1～10までのアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれる1価の炭化水素基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基より選ばれる基、yは0～2までの整数、Siに結合するXあるいはRが2個以上の場合、それらは同一の基であっても異なる基であ

ってもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、常温硬化性組成物、及びその製造方法に関し、詳しくは、例えば建築内外装、自動車、家電用品、プラスチック物品などに対する各種塗装、特に耐候性、耐久性の要求される塗装に用いられる、良好な保存安定性、硬化性を有する常温硬化性組成物、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】近年、塗料や接着剤の分野において、公害対策あるいは省資源の観点より、有機溶剤を使用した樹脂から、水溶性樹脂あるいは水分散性樹脂(総称して「水系樹脂」という)への転換が試みられている。

【0003】しかしながら、従来の水系樹脂は、架橋性の官能基を持たないため、その結果として、重合に使用する界面活性剤の影響を強く受け、形成された硬化物の耐候性、耐水性、耐汚染性が著しく悪くなり、有機溶剤系のものに比べて硬化物性、塗料にあっては塗膜物性が劣るという欠点を有していた。

【0004】そこで、架橋性を有するエマルジョンとして、アルコキシシリル基を有するエマルジョンを塗料に応用し、硬化剤としてスズ化合物を配合して硬化させる方法が提案された(特開平3-227312号公報)。

【0005】しかしながら、下記①～③の問題が発生した。

① 前記エマルジョンと硬化剤とを混合した組成物は、一般的に保存安定性が悪い。すなわち、使用可能な時間が短く、またアルコキシシリル基を含有するエマルジョンにおける組成によっては、硬化剤を添加した時に凝集体を生じる。

② 相溶性が悪く、硬化性に乏しい。

③ 硬化剤をトルエン、キシレン、アセトンなどの有機溶剤で希釈して使用することも可能であるが、その場合、溶剤の蒸発速度が早く、塗膜にワレが生じることがあった。

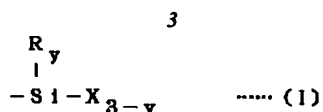
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点について鋭意研究を重ねた結果、硬化剤をあらかじめ造膜助剤に溶解し、その後前式(I)で示されるシリル基を有するエマルジョンと混合することにより、一液化しても安定であり、エマルジョンの組成に関わりなく安定に混合でき、塗膜も均一に硬化し、ワレも発生しないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の常温硬化性組成物は、

(A) 下記一般式 (I)

【化 3】



で示されるシリル基を有する重合体を含有してなるエマルジョン（以下「シリル基含有エマルジョン」ともいう）と、（B）造膜助剤に溶解した硬化剤とからなるものである。

【0008】（式中、Rは炭素数1～10までのアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれる1価の炭化水素基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基より選ばれる基、yは0～2までの整数、Siに結合するXあるいはRが2個以上の場合、それらは同一の基であっても異なる基であってもよい。）。

【0009】シリル基含有エマルジョン（A）

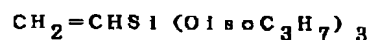
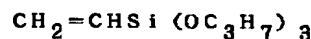
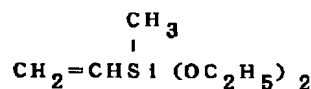
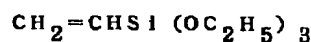
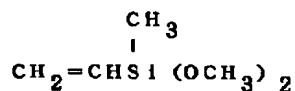
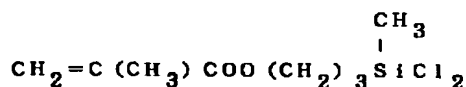
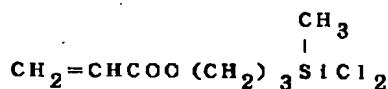
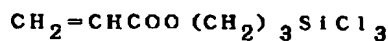
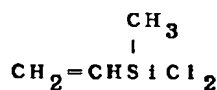
一般式（1）で示されるシリル基を有する重合体の基体に特に限定はなく、例えばエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂などが挙げられる。特に、アクリル樹脂が、耐候性、耐薬品性、樹脂設計の幅の広さ、価格の点で好ましい。

【0010】上記樹脂に一般式（1）で示されるシリル基を導入する方法としては特に限定はなく、公知の方法を用いることができるが、とりわけ、前記シリル基を有するビニル系単量体（以下、「シリル基含有ビニル系単量体」ともいう）を、他のビニル系単量体と乳化重合する方法が容易であり、好ましい。

【0011】シリル基含有ビニル系単量体に限定はないが、具体例としては、

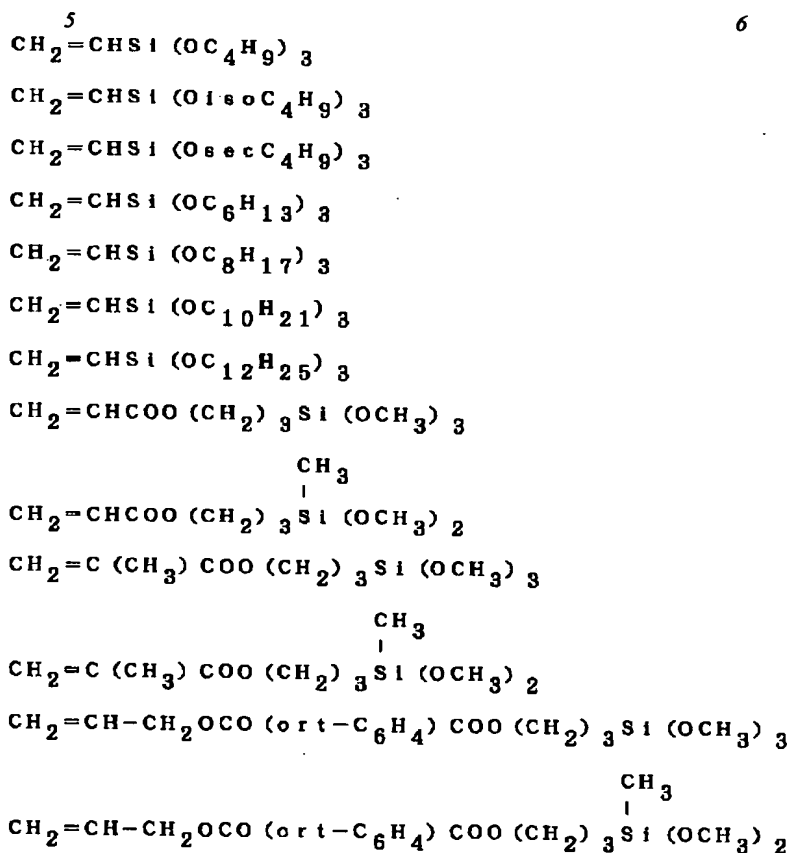
【化4】

30

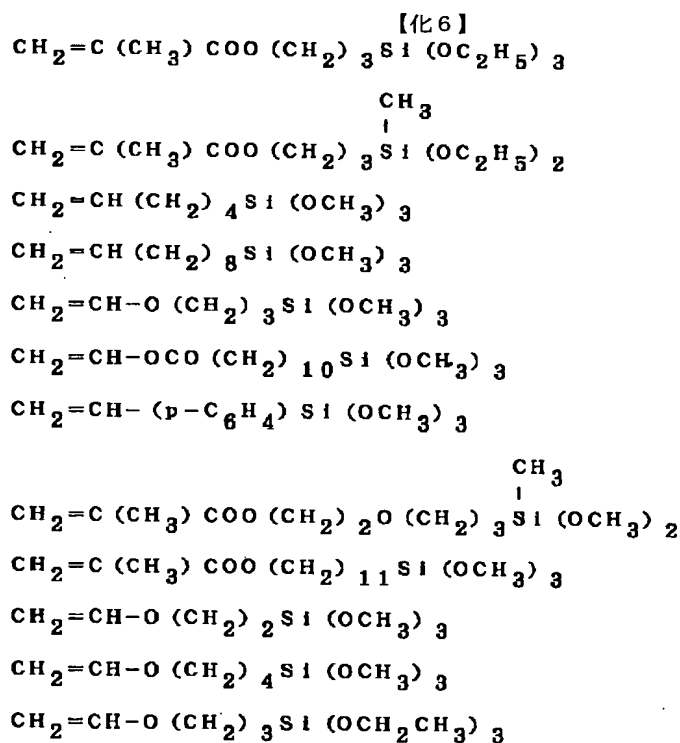


【0012】

【化5】



【0013】



等が挙げられる。

1種を単独で用いてもよいし、また2種以上を併用して

【0014】これらのシリル基含有ビニル系単量体は、50 もよい。特に、取扱いの容易さ、価格、反応副生物の点

からアルコキシシリル基含有化合物を使用することが好ましい。

【0015】シリル基含有ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体には特に限定がなく、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート系単量体；トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、 β -(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレンなどのフッ素含有ビニル系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル単量体；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸などの α , β -エチレン製不飽和カルボン酸；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などの重合可能な炭素-炭素二重結合を有する酸、またはこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などの塩；無水マレイン酸などの酸無水物またはこれらと炭素数1~20の直鎖または分岐鎖を有するアルコールとのハーフエステル；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基を有する(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド、 α -エチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、またはこれらの塩酸、酢酸塩；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；(メタ)アクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系単量体；グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有ビニル系単量体；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシスチレン、アロニクスM-5700(東亜合成化学工業(株)製)、PlacelFA-1、PlacelFA-3、PlacelFA-4、PlacelFM-1、PlacelFM-4(以上、ダイセル化学工業(株)製)、HE-10、HE-20、HP-10、HP-20(以上、(株)日本触媒製)、ブレンマーPPシリーズ、ブレンマーPEP

シリーズ、ブレンマーAP-400、ブレンマーNKH-5050、ブレンマーGLM(以上、日本油脂(株)製)、水酸基含有ビニル系変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマーなどの水酸基含有ビニル系単量体；ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350などのブレンマーPEシリーズ、ブレンマーPME-100、PME-200、PME-400などのブレンマーPMEシリーズ、ブレンマーAE-350などのブレンマーAEシリーズ(以上、日本油脂(株)製)、MA-30、MA-50、MA-100、MA-150、RA-1120、RA-2614、RMA-564、RMA-568、RMA-1114、MPG130-MA(以上、日本乳化剤(株)製)などのポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体；(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などの α , β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸またはリン酸エステル類との縮合生成物などのリン酸エステル基含有ビニル化合物またはウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートなどのビニル化合物；ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物；イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、*N*-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル系化合物；東亜合成化学工業(株)製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5などの化合物、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィンマレイミド、*N*-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル系単量体；旭電化工業(株)製のLA87、LA82、LA22などの重合型光安定剤、重合型紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0016】前記他のビニル系単量体の種類は、得られる硬化性樹脂組成物の目的とする物性に応じて選択すればよい。例えば、得られる樹脂組成物を用いて形成された塗膜に撥水性を与え、耐水性および耐久性を向上させるためには、フッ素含有ビニル系単量体やシロキサン含有ビニル系単量体を用いることが好ましく、得られるエマルジョン(A)の安定性を向上させるためには、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、水酸基含有ビニル系単量体、ポリプロピレングリコールメタクリレートなどの親水性単量体を用いることが好ましい。また酸性ビニル系単量体を用いた場合には、エマルジョン(A)の機械的安定性が向上する。*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの炭素数4以上のアルキル基あるいはシクロアルキル基を有するメタクリレートを重合成分全量100部(重量

9

部、以下同様) に対して 60 部以上共重合することによりシリル基の安定性は向上する。

【0017】また、前記他のビニル系単量体の中でポリオキシエチレン鎖を有する親水性単量体を用いた場合には、シリル基含有ビニル系単量体中のシリル基の安定性が低下することなく、エマルション (A) の機械的安定性や得られる硬化性樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性、光沢などが向上するので好ましい。

【0018】なお、上記親水性単量体の鎖中におけるオキシエチレンの繰返し数に特に限定はないが、3~30

【0019】かかるポリオキシエチレン鎖を有する親水性単量体を用いる場合の配合量は、重合成分全量 100 部に対して 0.1~10 部となるように調製することが好ましい。かかる配合量が 0.1 部未満である場合には、エマルション (A) の機械的安定性や、得られる硬化性樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性および光沢が低下するようになる傾向があり、また 10 部を超える場合には、塗膜が軟化し、汚れが付着しやすくなる傾向がある。

【0020】本発明においては、前記他のビニル系単量体として、例えばポリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリアリルシアヌレートなどの重合性の不飽和二重結合を 2 以上有する単量体を用いることによって、生成するポリマーが架橋構造を有するようにすることもできる。

【0021】シリル基含有ビニル系単量体および他のビニル系単量体の配合量は、重合成分全量 100 部に対してシリル基含有ビニル系単量体の配合量が 1~30 部、好ましくは 2~25 部、すなわち他のビニル系単量体の配合量が 70~99 部、好ましくは 80~98 部となるように調製する。シリル基含有ビニル系単量体の配合量が 1 部未満である場合には、得られる樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性および耐候性が劣る傾向があり、また 30 部を超える場合には、エマルション (A) の安定性が低下する傾向がある。

【0022】なお、本発明においては、水中でのアルコキシシリル基が安定しており、低価格であり、得られる樹脂組成物を用いて塗膜を形成する際の副生成物が塗膜に悪影響を与えないという点から、前記シリル基含有ビニル系単量体としてアルコキシシリル基含有ビニル系単量体および他のビニル系単量体としてポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体を用いて得られた重合体が好ましく、中でもアルコキシシリル基含有ビニル系単量体 1~30 重量% (以下、単に「%」という)、好ましくは 2~25%、ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体 0.1~10%、好ましくは 0.5~10% および残部他のビニル系単量体からなる重合成分を共重合してなる乳化共重合体が、アルコキシシリル基の安定性、エマルション (A) の機械的安定性なら

10

びに得られる樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性および光沢が優れるという点から特に好ましい。

【0023】前記シリル基含有ビニル系単量体と他のビニル系単量体とを通常の方法で重合することによって重合体を得ることができるが、かかる重合法としては、エマルション (A) の粒子径および安定性を考慮すると乳化重合法が好ましい。

【0024】前記乳化重合法には、特に限定がなく、たとえばバッチ重合法、モノマー滴下重合法、乳化モノマー滴下重合法などの各種乳化重合法の中から適宜選択して採用することができるが、本発明においては、特に製造時の乳化物の安定性を確保する上で、モノマー滴下重合法および乳化モノマー滴下重合法が好ましい。異なる組成のモノマーあるいは乳化モノマー液を多段重合することにより多層構造を有する粒子を得ることもできる。なお、得られる重合体の安定性をさらに向上させようとする場合には、乳化剤として界面活性剤を用いることが好ましい。

【0025】前記界面活性剤としては、通常の乳化重合に用いられるものであれば特に限定はなく、イオン性または非イオン性の界面活性剤が挙げられる。

【0026】前記イオン性界面活性剤としては、たとえば Newcol-560 SN、Newcol-560 SF (以上、日本乳化剤 (株) 製)、エマル NC-35、レパール WZ (以上、花王 (株) 製) などのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート、Newcol-707 SN、Newcol-707 SF、Newcol-723 SF、Newcol-740 SF (以上、日本乳化剤 (株) 製) などのポリオキシエチレンアリルエーテルサルフェート、Newcol-861 SE (日本乳化剤 (株) 製) などのオクチルフェノキシエトキシエチルスルホネート、Newcol-1305 SN (日本乳化剤 (株) 製) などのポリオキシエチレントリデシルエーテルサルフェートなどのポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性界面活性剤；ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、イソオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩；イミダリンラウレート、アンモニウムハイドロキシサイドなどのアンモニウム塩などが代表例として挙げられるが、これらの中では、前記シリル基含有ビニル系単量体中のシリル基が安定化された状態で重合反応が進行するという点から、ポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性界面活性剤が好ましい。

【0027】また、前記非イオン性界面活性剤としては、たとえばポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレン類；L-77、L-720、L-5410、L-7602、L-7607 (以上、ユニオンカーバイド社製) などのシリコンを含むイオン系の界面活性剤な

11

どが代表例として挙げられる。

【0028】本発明においては、乳化剤として1分子中に重合性二重結合を有する反応性界面活性剤を用いることができ、とくに分子内にポリオキシエチレン基を有する反応性界面活性剤を用いた場合には、得られる硬化性樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性が向上する。

【0029】かかる反応性界面活性剤の具体例としては、たとえばアデカリアソープNE-10、NE-20、NE-30、NE-40、SE-10N（以上、旭電化工業（株）製）、Antox-MS-60（日本乳10 化剤（株）製）、アクアロンRN-20、RN-30、RN-50、HS-10、HS-20、HS-1025（以上、第一工業製薬（株）製）などが挙げられる。

【0030】前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができ、その使用量は、重合成分全量100部に対して10部以下、好ましくは0.5～8部である。かかる界面活性剤の使用量が10部を超える場合には、得られる樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

【0031】なお、重合成分として前記アルコキシシリル基含有ビニル系単量体およびポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体を用いて乳化重合体を得る場合には、乳化剤として前記ポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性界面活性剤を重合成分全量100部に対して0.2～10部、好ましくは0.5～8部用いることが、アルコキシシリル基に対する安定性の点から好ましい。

【0032】また、塗膜の耐水性をさらに向上させるためには、かかる界面活性剤を用いるかわりに、水溶性樹脂に前記一般式（I）で表わされるシリル基を導入したものをを用いてもよい。

【0033】前記シリル基ビニル系単量体と他のビニル系単量体との重合をより安定に行なうために、重合開始剤としてレドックス系触媒を用いることができる。また、重合中の混合液の安定性を保持し、重合を安定に行なうためには、温度は70℃以下、好ましくは40～65℃であり、シリル基の安定化のために、pHは5～8、好ましくは5～7となるように調製する。

【0034】前記レドックス系触媒としては、たとえば過硫酸カリウムまたは過硫酸アンモニウムと酸性亜硫酸ナトリウムまたはロンガリットとの組み合わせ、過酸化水素とアスコルビン酸との組み合わせ、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどの有機過酸化物と酸性亜硫酸ナトリウム、ロンガリット等との組み合わせ等が挙げられる。特に、有機過酸化物と還元剤との組み合わせが安定に重合を行ない得るという点から好ましい。

【0035】前記重合開始剤の使用量は、重合成分全量100部に対して0.01～10部、好ましくは0.0

12

5～5部である。かかる重合開始剤の使用量が0.01部未満である場合には、重合が進行しにくくなることもあり、10部を超える場合には、生成する重合体の分子量が低下し、得られる樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐久性が低下する傾向がある。

【0036】また、重合開始剤の触媒活性を安定的に付与するために硫酸鉄などの2価の鉄イオンを含む化合物とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムなどのキレート化剤を用いてもよい。かかるキレート化剤の使用量は、重合成分全量100部に対して0.0001～1部、好ましくは0.001～0.5部である。

【0037】かくして得られる重合体にたとえば所望量の脱イオン水などを添加し、重合体を分散させてエマルジョン（A）を得ることができる。

【0038】前記エマルジョン（A）中の樹脂固形分濃度は、20～70%、好ましくは30～60%となるように調製する。かかる樹脂固形分濃度が70%を超える場合には、系の濃度が著しく上昇するため、重合反応に伴う発熱を除去することが困難になったり、重合器からの取り出しに長時間を要するようになる傾向がある。また、樹脂固形分濃度が20%未満である場合には、重合操作の面では何ら問題は生じないものの、1回の重合操作によって生じる樹脂量が少なく、経済面で不利となる上、塗膜形成の際に膜厚が薄くなってしまい、性能劣化を起こしたり、塗装作業性の点で不利となる傾向がある。

【0039】なお、本発明に用いられるエマルジョン（A）は、平均粒子径が0.02～1.0μm程度といった微粒子から構成されているので、優れた被膜形成能を有するものである。

【0040】造膜助剤に溶解した硬化剤（B）硬化剤の具体例としては、たとえばジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレエート、オクチル酸スズなどの有機スズ化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェートなどのリン酸またはリン酸エステル；ヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、ドデシルアミンなどのアミン類；これらアミン類と酸性リン酸エステルとの混合物または反応物；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどの反応性シラン化合物；プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシドー

13

ル、(メタ)アクリルグリシジルエーテル、カーデュー E、エビコート 828、エビコート 1001 (以上、油化シェルエポキシ (株) 製) などのエポキシ化合物とリン酸および/またはモノ酸性リン酸エステルとの付加反応物; イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス (ジオクチルパイロホスフェート) チタネート、ビス (ジオクチルパイロホスフェート) オキシアセテートチタネートなどの有機チタネート化合物; トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (アセチルアセトナート) アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物; テトラブチルジルコネート、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトライソブチルジルコネート、ブトキシトリス (アセチルアセトナート) ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物; マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イタコン酸、クエン酸、コハク酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの飽和または不飽和多価カルボン酸およびこれらの酸無水物; パラトルエンスルホン酸などの酸性化合物; 水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物などが挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。

【0041】前記硬化剤の中では、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物または反応物、反応性シラン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、飽和または不飽和多価カルボン酸および該多価カルボン酸の酸無水物が、本発明において高い硬化活性を発揮するという点から好ましく、その中でも特に、有機スズ化合物、有機アルミニウム化合物、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物または反応物がより好ましい。

【0042】造膜助剤としては、たとえば、 $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{R}^1$ で示される (ポリ) エチレングリコールあるいは (ポリ) エチレングリコールモノアルキルエーテル (R^1 は水素あるいは炭素数 1~10 の直鎖および/または分岐を持つアルキル基、 n は 1~5 の整数)、 $\text{R}^2\text{CO}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{R}^1$ で示される (ポリ) エチレングリコールエステルあるいは (ポリ) エチレングリコールエーテルエステル (R^1 は水素あるいは炭素数 1~10 の直鎖および/または分岐を持つアルキル基、 n は 1~5 の整数、 R^2 は炭素数 1~10 の直鎖および/または分岐を持つアルキル基)、 $\text{HO}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{R}^3$ (なお、 C_3H_6 はプロピレン基である) で示される (ポリ) プロピレングリコールあるいは (ポリ) プロピレングリコールモノアルキルエーテル (R^3 は水素あるいは炭素数 1~10 の直鎖および/または分岐を持つアルキル基、 n は 1~5 の整数)、 $\text{R}^4\text{CO}-\text{O}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n-\text{R}^3$ (なお、 C_3H_6 はプロピレン基) で示される (ポリ) プロピレングリコールエステルあるいは (ポリ) プロピレングリ

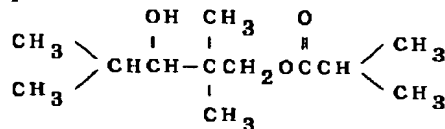
14

コールエーテルエステル (R^3 は水素あるいは炭素数 1~10 の直鎖および/または分岐を持つアルキル基、 n は 1~5 の整数、 R^4 は炭素数 1~10 の直鎖および/または分岐を持つアルキル基) 等が使用できる。

【0043】具体的には、例えば、セロソルブ、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールイソブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールイソブチルエーテル等のエーテル類; エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノイソブチルエーテルアセテート等のエーテルエステル類がある。また、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート (下記 [化 7]、[化 8] 参照) 等も使用できる。特に、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレートが (A) 成分に対して安定性が良いので好ましい。

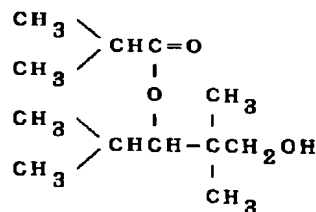
【0044】

【化 7】



【0045】

【化 8】



【0046】これら造膜助剤は単独または2種以上を混合して使用することができる。また、シリル基含有エマルジョンの樹脂固型分に対して1%以上、好ましくは2%以上となる割合で造膜助剤を(B)成分中に含むならば、(B)成分中に造膜助剤以外の溶剤を含めることができる。前記溶剤に限定はないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；キシレン、トルエン等の芳香族溶剤；酢酸ブチル、酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。

【0047】造膜助剤中の硬化剤の濃度に特に限定はないが、取り扱いやすさより0.5~50%に調製される。

【0048】(B)成分の使用割合としては特に限定はないが、硬化剤として、シリル基含有エマルジョン

(A)の固形分100部に対して0.01~10部配合することが好ましく、0.1~5部配合することがさらに好ましい。0.01部未満の場合には硬化活性が低下するという問題が生じ易くなり、10部を超える場合には、耐水性が低下するという問題が生じ易くなる。

【0049】また、本発明においては、通常塗料に用いられている、例えば二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、カオリンなどの白色顔料、カーボンブラック、ベンガラ、シアニンプルーなどの有色系顔料などの顔料、コロイダルシリカ、可塑剤、溶剤、分散剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、紫外線吸収剤、造膜助剤などの添加剤、エチルシリケート、メチルシリケートあるいはそれらの部分加水分解縮合物、アミノシラン、エポキシシラン等のシランカップリング剤を、必要に応じて前記硬化性樹脂組成物に配合することができる。

【0050】また、市販されている水系の塗料を、本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる。かかる水系の塗料としては、たとえばアクリル系塗料、アクリルメラミン系塗料などの熱硬化性アクリル塗料、アルキッド塗料、エポキシ系塗料、フッ素樹脂塗料などが挙げられ、これらを配合した場合には、樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐候性、耐酸性、耐溶剤性などを向上させることができる。また増粘剤などの添加剤を配合することによって、本発明の硬化性樹脂組成物は接着剤、粘着剤などの用途に用いることも可能である。

【0051】また、本発明においては、架橋剤として、たとえばメラミン樹脂、イソシアネート化合物などを硬化性樹脂組成物に添加し、速硬化性を付与すること

もできる。

【0052】本発明の硬化性樹脂組成物を、たとえば浸漬、吹付け、刷毛などを用いた塗布などの通常の方法によって被塗物に塗布し、常温でそのまま、または60~200℃程度で焼付けて硬化させ、塗膜を得ることができる。

【0053】本発明の硬化性樹脂組成物は、たとえば建築内外装用、メタリックベースあるいはメタリックベース上のクリアーなどの自動車用、アルミニウム、ステンレスなどの金属直塗用、ガラス直塗用、天然大理石、御影石等の石材に対する直塗用、スレート、コンクリート、瓦などの窯業系基材直塗用の塗料をはじめ、表面処理剤として好適に使用し得るものである。

【0054】

【実施例】次に本発明の硬化性樹脂組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0055】製造例1~3(エマルジョン(A)の製造)

20 攪拌機、還流冷却器、チッ素ガス導入管及び滴下ロートを備えた反応容器に、脱イオン水40部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.9部(製造例1)またはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート(Newcol-560SN)0.9部(製造例2および製造例3)、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1部、ロンガリット0.35部、酢酸アンモニウム0.5部、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド0.2部および[表1]に示す組成の混合物158部中の20部を添加して初期仕込みを行なった。

30 【0056】その後、チッ素ガスを導入しつつ50℃に昇温し、1時間加温後、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド0.5部および前記混合物158部中の残りの138部の混合物を滴下ロートにより3時間かけて等速滴下した。

【0057】その後、1時間かけて重合を行ない、脱イオン水を添加して樹脂固形分濃度が40%のエマルジョン(A-1)、(A-2)および(A-3)を得た。

【0058】エマルジョン(A-1)、(A-2)、

40 (A-3)は、それぞれ、製造例1、製造例2、製造例3に相当する。

【0059】

【表1】

17		18		
製 造 例		1	2	3
混 合 物 の 組 成 (部)	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5	5	25
	ブチルメタクリレート	60	60	60
	メチルメタクリレート	20	20	5
	ブチルアクリレート	15	13	2
	メタクリル酸エステル (*1)	—	2	8
	脱イオン水	55	55	55
	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	2	2	2
	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート (*2)	—	1	1
	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1	—	—
粘 度 (c p、23℃)		22	22	24

*1 ポリオキシエチレン鎖（繰返し数5）含有親水性ビニル系単量体（MA-50、日本乳化剤（株）製）

*2 ポリオキシエチレン鎖含有イオン性界面活性剤（Newcol-560SN、日本乳化剤（株）製）

【0060】製造例4～7（（B）成分の調製）

（B-1）ジブチルスズジラウレート5部をCS-12（チッソ石油化学（株）製；2，2，4-トリメチル-1，3-ペンタンジオールモノイソブチレート）95部に溶解して調製した。

【0061】（B-2）トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム5部をCS-12（チッソ石油化学（株）製；2，2，4-トリメチル-1，3-ペンタンジオールモノイソブチレート）95部に溶解して調製した。

【0062】（B-3）DP8（大八化学工業（株）製；酸性リン酸エステル）5部とラウリルアミン3部の混合物を、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート82部とメチルアルコール10部との混合物に溶解して調製した。

【0063】（B-4）ジオクチルスズジマレエート10部をブチルセロソルブ20部、イソプロピルアルコール10部、キシレン10部に溶解して調整した。

【0064】（B-5）ジブチルスズジラウレート5部をアセトン95部に溶解し調製した。

【0065】実施例1～7、比較例1、2

製造例1～3によって得たシリル基含有エマルション

（A）に対して、製造例4～7によって得た硬化剤溶液（B）を〔表2〕の割合で加えて硬化性組成物とした。

【0066】その後、前記硬化性組成物における①硬化性、②保存安定性、③成膜性の評価を行なった。結果を〔表2〕に併記する。

【0067】①硬化性の評価

得られた組成物の所定量をポリエチレンシートに塗布し、常温で7日間放置した後に、ポリエチレンシート上に形成した塗膜のすべてを剥離し、これにより得た乾燥塗膜をアセトンに1日浸漬し、アセトン浸漬後の塗膜の残存率をゲル分率として表わした。

【0068】②保存安定性（1液化可能性）の評価

得られた組成物の粘度（c p）を、初期および50℃、1ヶ月保存後に、B型粘度計（23℃）を用いて測定した。また、液の状態（外観性）を目視により観察した。

【0069】③成膜性の評価

ガラス板上に150μmのアプリータで組成物を塗布し、1日後にワレの発生を調べた。

【0070】

〔表2〕

19

20

実施例 / 比較例	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2
エマルジョン (A) (部)	A - 1 10	A - 2 10	A - 2 10	A - 2 10	A - 3 10	A - 3 10	A - 2 10	A - 1 10	A - 1 10
硬化剤溶液 (B) (部)	B - 1 0.8	B - 1 0.4	B - 2 3.2	B - 3 0.8	B - 1 0.1	B - 3 2.4	B - 4 0.2	ジブチルスズジラ ウレート0.04	B - 5 0.8
硬化性 ゲル分率 (%)	94	97	98	96	96	99	96	78	96
保 存 安 定 性	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	1日で凝集発生	7日で凝集発生
外 観	初期 粘度 (CP, 50℃× 1分後)	20	22	20	22	22	20	20	20
成 膜 性	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	ワレ発生	ワレ発生

* 比較例1では、硬化剤 (ジブチルスズジラウレート) を造膜助剤に溶解せず、そのまま配合した。

【0071】

【発明の効果】本発明の常温硬化性組成物は、可使用時間が長く、1液化が可能であり、凝集体の発生もなく、硬

化性、成膜性もよく、従来のアルコキシ基含有エマルジョンに比べ、性能面で大幅に改善されたものである。